

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.05.007

聚丁二酸丁二酯/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料制备与性能

程文喜,白深奥,万如意,李及晨,王崇阳,李兵,苗蔚,宋伟强

(河南工业大学材料科学与工程学院,郑州 450001)

摘要:通过熔融共混法制备了聚丁二酸丁二酯(PBS)/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料,其中PBS质量分数固定为50%,并对其进行结构性能分析。傅立叶变换红外光谱结果表明,经过共混过程后,淀粉和乙酸酯淀粉无定型区域的含水量显著降低。广角X射线衍射结果表明,共混后的淀粉晶体结构遭到破坏,破坏程度随着醋酸酯用量的增加而降低,当乙酸酯淀粉质量分数为40%时,PBS/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料形成了比较有利于力学性能的结构,拉伸强度和断裂伸长率达到最大值。淀粉和乙酸酯淀粉的加入,显著增加了改性PBS的吸湿和吸水性能,有利于材料的快速降解。

关键词:聚丁二酸丁二酯;淀粉;乙酸酯淀粉;生物降解

中图分类号:TQ321.22 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2021)05-0034-05

Preparation and Properties of Poly (Butylene Succinate) Ternary/Acetate Starch/Starch Blends

Cheng Wenxi, Bai Shenao, Wan Ruyi, Li Jichen, Wang Chongyang, Li Bing, Miao Wei, Song Weiqiang

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Poly (butylene succinate) (PBS)/ starch acetate/starch composites were prepared by melt blending, in which the content of PBS was fixed at 50%, and the structures and properties of the composites were investigated. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) results show that the water content of starch and acetate starch in the amorphous region decrease significantly after blending. Wide angle X-ray diffraction (WAXD) results show that the crystal structure of the blended starch is destroyed, and the degree of destruction decreases with the increase of the amount of starch acetate, so that the composite formed a structure which is more conducive to the mechanical properties of the composite, the tensile strength and elongation at break of the composite reach the maximum at 40% amount of starch acetate. The addition of starch and starch acetate significantly increase the moisture absorption and water absorption of the modified PBS, which is conducive to the rapid degradation of the composite.

Keywords: polybutylene succinate; starch; acetate starch; biodegradation

随着绿色发展理念越来越深入人心,生物降解塑料得到了广泛的重视,研究使用者越来越多^[1-4]。聚丁二酸丁二酯(PBS)是由1,4-丁二酸和1,4-丁二醇脱水聚合而成的高分子材料,其易被自然界多种微生物或动植物体内的酶分解成二氧化碳和水,是一种全生物降解塑料。PBS与其它的可降解材料相比,价格相对较低,具有良好的应用前景^[5-9]。但是相对于聚乙烯、聚氯乙烯等常规的包装材料来说,其价格仍较为昂贵,需要继续对其进行改性,在保持

或者稍微降低性能的同时,进一步降低成本。填充改性是一种常见的降低成本的方法,常见的填充剂例如碳酸钙、滑石粉、白炭黑、石棉、云母、纤维、淀粉等。

淀粉是由单一类型的糖单元组成的多糖,具有完全可降解性,且来源广泛,价格低廉,现已被广泛用于多种生物降解塑料如PBS、聚乳酸(PLA)、聚羟基脂肪酸酯(PHA)等的填充材料或改性剂^[10-13]。

由于淀粉和PBS的极性差别较大,它们的简单

基金项目:河南工业大学2020年大学生创新创业训练计划项目

通信作者:程文喜,副教授,博士,主要从事高分子材料的加工与改性 E-mail: chengwx77@126.com

收稿日期:2021-03-08

引用格式:程文喜,白深奥,万如意,等.聚丁二酸丁二酯/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料制备与性能[J].工程塑料应用,2021,49(5):34-38.

Cheng Wenxi, Bai Shenao, Wan Ruyi, et al. Preparation and properties of poly (butylene succinate) ternary / acetate starch / starch blends[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(5): 34-38.

共混物界面相容性较差,性能较差。因此,研究者一般使用改性淀粉代替天然淀粉,或者使用增容剂以提高淀粉和PBS的相容性,从而得到比较理想的结果^[14]。李壮等^[15]研究了偶联剂种类对PBS/淀粉复合材料性能的影响,认为铝酸酯偶联剂的改性效果较好,当铝酸酯偶联剂用量为1%、淀粉用量为25%、甘油/尿素复配增塑剂用量为10%时,复合材料具有较好的力学性能。与普通淀粉同PBS的共混材料相比,PBS/蜡质淀粉共混材料具有更好的加工性、力学性能和疏水性。Zeng Jianbing等^[16]采用异氰酸酯制备端异氰酸酯基PBS,再将其与热塑性淀粉(TPS)熔融共混,结果发现,当改性PBS的质量分数为10%时,共混材料的拉伸强度显著提高,由纯TPS的0.68 MPa提高至7.2 MPa。

由于乙酸酯淀粉黏度高,有酯基且应用广泛,性质较为稳定,价格低廉易获取。因此笔者用不同含量的乙酸酯淀粉来代替部分淀粉,通过共混法制备PBS/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料,研究乙酸酯淀粉含量的变化对复合材料的拉伸弹性模量、拉伸强度、断裂伸长率、吸水率等性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PBS:5001MD,熔体流动速率为3.3 g/10 min(190℃,2.16 kg),日本昭和电工株式会社;

玉米淀粉:食品级,执行标准GB/T 8885-2008,河北玉峰实业集团有限公司;

乙酸酯淀粉:178 μm,水分含量12.3%,为玉米变性淀粉,执行GB 29925-2013,广西高源淀粉有限公司。

1.2 仪器与设备

电子万能试验机:WDW-10型,济南川佰仪器设备有限公司;

转矩流变仪:RM-200C型,哈尔滨哈普电气技术有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS20型,赛默飞世尔科技有限公司;

平板硫化机:XLB-400型,武汉市新洲区昌盛轻工机械设备厂;

广角X射线衍射(WAXD)仪:Ultima IV型,日本理学株式会社。

1.3 试样制备

PBS、淀粉和乙酸酯淀粉在烘箱中60℃烘干4 h,按照一定比例混合后加入转矩流变仪中,料筒

各段温度分别设置为145,145,145℃,在80 r/min转速下共混10 min后制得PBS/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料。表1列出了PBS/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料的原材料配方组成(均为质量分数)。

表1 PBS/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料配方 %

试样编号	PBS	淀粉	乙酸酯淀粉
PDC00	50	50	0
PDC10	50	40	10
PDC25	50	25	25
PDC40	50	10	40
PDC50	50	0	50

1.4 性能测试与表征

拉伸性能按GB/T 1040.1-2006测试,测试速率50 mm/min,每组7个试样,取平均值。

FTIR测试:扫描次数32次,扫描范围400~4000 cm⁻¹,分辨率1 cm⁻¹。PBS和PBS/淀粉复合材料制成薄膜进行分析。乙酸酯淀粉及淀粉在60℃下干燥24 h和溴化钾共研磨压片进行分析。

WAXD测试:Cu靶Kα射线,波长为0.154 nm,电压为40 kV,电流为40 mA,扫描范围为5°~50°,扫描步进为4°/min。

吸湿率测试:将样品在烘箱60℃中烘24 h,称干重。在空气中放置,直到质量不发生变化为止,测吸湿率。吸湿率=(样品吸湿后的质量-样品干重)/样品干重×100%。

吸水率测试:将自然放置的样品称干重,然后完全放入纯水中,每隔15 min取出,用纸去除吸附的水分后称重,然后再放入水中静置。75 min后每隔1 h测一次质量并记录,计算吸水率。吸水率=(样品吸水后的质量-样品干重)/样品干重×100%。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

图1为PBS、淀粉、乙酸酯淀粉FTIR谱图。从图1可以看出,PBS在2900 cm⁻¹处有明显的亚甲基峰,在1730 cm⁻¹处有明显的羰基碳氧双键峰,在1000 cm⁻¹处有明显的羰基碳氧键峰。淀粉与乙酸酯淀粉的FTIR谱图特征峰波数基本相同,在3500 cm⁻¹有个明显的大鼓包型特征吸收峰,这归属于淀粉上的羟基振动;1640 cm⁻¹处为羧基振动吸收峰,573,536 cm⁻¹处为葡萄糖六元环特征峰。相比于淀粉,乙酸酯淀粉在1454 cm⁻¹处的甲基峰更明显,这是因为淀粉乙酯化后,新引入了甲基,同时,乙酸酯淀粉在435 cm⁻¹处多了个特征吸收峰。淀粉在573,536 cm⁻¹处的葡萄糖六元环特征峰更

明显,这可能是因为乙酸酯淀粉进行了酯化反应后,使得淀粉分子中的部分葡萄糖六元环开环。

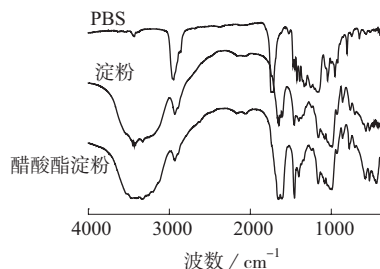


图1 PBS、淀粉、乙酸酯淀粉 FTIR 谱图

图2为不同乙酸酯淀粉含量的PBS/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料的FTIR谱图。由图2可知,这5组样品的FTIR光谱特征峰波数基本相同,在 $3500, 2900\text{ cm}^{-1}$ 和 1730 cm^{-1} 处有明显的吸收峰,说明了样品是由PBS、淀粉或者乙酸酯淀粉组成的复合材料。所有PBS/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料在 1640 cm^{-1} 处的吸收峰明显弱于淀粉和乙酸酯淀粉,说明了淀粉和乙酸酯淀粉和PBS共混后,它们的无定型区域的水大部分失去了,间接说明了淀粉和乙酸酯淀粉的无定型区域优先被PBS分散。

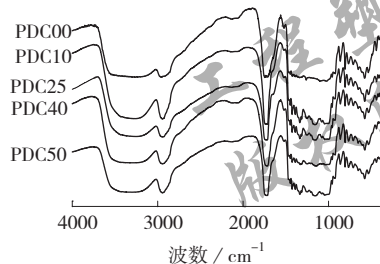


图2 不同乙酸酯淀粉含量的PBS/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料的FTIR谱图

2.2 WAXD 分析

图3为淀粉、PBS和PBS/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料的WAXD衍射图。由图3可以看到,淀粉在 $15.6^\circ, 17.7^\circ$ 和 23.6° 位置拥有明显的衍射峰,说明淀粉为A型结晶。当淀粉和PBS共混后,复合材料在上述位置的衍射峰基本消失,在 $2\theta=20.2^\circ$ 和 22.8° 处出现了2个衍射峰,这分别对应于 α -晶型的PBS的(020)和(110)晶面^[23],说明了共混后,淀粉晶体大部分被破坏了,但对PBS的晶体结构影响比较小。当部分淀粉用乙酸酯淀粉替换,可以发现,随着乙酸酯淀粉用量的增加,复合材料在 15.6° 和 17.7° 的衍射峰越来越显眼,说明乙酸酯含量的增加降低了共混过程对淀粉晶体结构的破坏,这主要是因为乙酸酯淀粉用量增加时,淀粉的用量相应的降低了,淀粉晶区被更多的淀粉和乙酸酯非晶区所包

裹,从而保留了下来。当淀粉全部用乙酸酯淀粉所替换后,其复合材料仅在 20.2° 和 22.8° 处有衍射峰,说明乙酸酯淀粉是一种非晶物质。

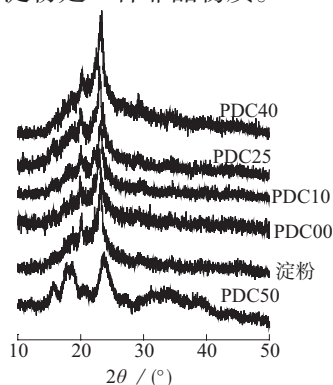


图3 淀粉、PBS和PBS/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料的WAXD图

2.3 拉伸性能分析

图4为乙酸酯淀粉不同含量的PBS/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料的拉伸性能。

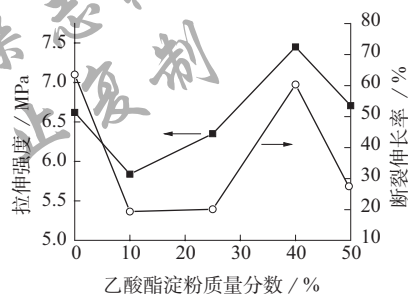


图4 乙酸酯淀粉不同含量的PBS/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料的拉伸性能

由图4可以看出,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率随着乙酸酯淀粉含量的变化曲线非常相似。无乙酸酯淀粉时,PBS/淀粉复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均较高,分别为 6.62 MPa 和 63.45% 。当淀粉用部分乙酸酯淀粉替换时,随着乙酸酯淀粉含量的增加,PBS/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料的拉伸强度和断裂伸率先降低后升高,当乙酸酯质量分数为40%时复合材料的拉伸强度和断裂伸长率达到最高值,分别为 7.45 MPa 和 60.24% ,当乙酸酯淀粉质量分数达到50%时,此时复合材料中没有淀粉,其拉伸强度和断裂伸长率下降。这是因为乙酸酯淀粉含量低时,复合材料中淀粉呈非晶结构分散在PBS基体中,强度低,韧性差,当乙酸酯淀粉质量分数为40%时,淀粉在复合材料中呈微晶结构分散在基体中,起到了良好的增强和增韧效果。

2.4 吸湿率和吸水率测定

在PBS/淀粉复合材料中加入乙酸酯淀粉能引入含有亲水基团的羟基、羰基,有利于亲水性能的提

高,增加了复合材料的生物降解性能。

图5为PBS和PBS/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料的吸湿率。从图5可知,PBS的自然吸湿率最低,仅为0.17%,当PBS和淀粉共混后,复合材料的吸湿率急剧增加到0.81%,当复合材料中10%的淀粉被乙酸酯淀粉替代后,复合材料的吸湿率稍有降低,然后复合材料的吸湿率随着乙酸酯淀粉含量的增加而增加,这说明乙酸酯淀粉相比于淀粉,其吸水能力更高,这也和其FTIR谱图结果相吻合。当乙酸酯淀粉质量分数在10%时吸湿率更低,这主要是因为此时,乙酸酯淀粉增容了淀粉,使得样品中的淀粉被PBS所分散和包裹,降低了淀粉的吸水量,同时乙酸酯淀粉含量较低,不能完全弥补淀粉少吸收的水量,从而使得样品表现为吸湿率最低。

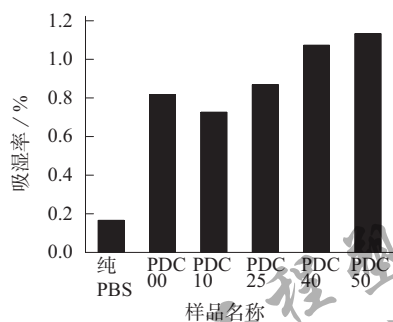


图5 PBS和PBS/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料的吸湿率

除了对样品检测吸湿率外,还将样品放入水中浸渍检测其吸水率,结果如图6所示。

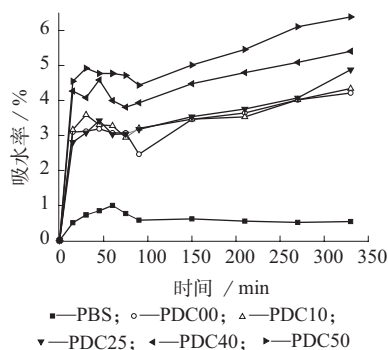


图6 PBS和PBS/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料的吸水率

由图6可知,PBS和PBS/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料的吸水率均随着时间的增加首先增加,然后降低,不同之处在于PBS后期基本平稳不变,而PBS/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料则再随着时间增加而不断增加,说明PBS用淀粉和乙酸酯淀粉共混合,有利于水分等物质的渗入,能提高PBS的降解速率。这是因为PBS和PBS/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料被水浸泡一段时间后,样品表面上的部分

物质如助剂、淀粉或者乙酸酯淀粉被水溶解了,从而质量降低,表现为吸水率降低。由图6还可以发现,样品中乙酸酯淀粉的含量越多,其吸水率越高,特别是PDC50,PDC40和PDC25间的区别,这与其吸湿率的表现相统一。

3 结论

通过熔融共混制备了不同乙酸酯淀粉用量的PBS/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料。共混后发现复合材料中淀粉和乙酸酯淀粉无定型区域的水量均显著下降,同时,随着乙酸酯淀粉含量的增加,更多的淀粉晶体结构被保留下来,特别是当乙酸酯淀粉质量分数为40%时,复合材料的拉伸性能表现最佳,拉伸强度和断裂伸长率分别为7.45 MPa和60.24%。复合材料的吸水性显著高于纯PBS,而且随着乙酸酯含量的增加而不断增加,有利于复合材料的快速降解。

参考文献

- [1] 俞文灿. 可降解塑料的应用、研究现状及其发展方向[J]. 中山大学研究生学刊:自然科学、医学版,2007(1):22-32.
Yu Wenchuan. The application, research and development of degradable plastics[J]. Journal of the Graduates Sun Yat-Sen University: Natural Sciences, Medicine, 2007(1):22-32.
- [2] Anunciado M B, Hayes D G, Wadsworth L C, et al. Impact of agricultural weathering on physicochemical properties of biodegradable plastic mulch films: Comparison of two diverse climates over four successive years[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2021, 29:1-16.
- [3] 孙闯闯. 完全生物降解塑料研究进展[J]. 广东化工, 2020, 47(20):45-46.
Sun Chuangchuang. Research progress of completely biodegradable plastics[J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(20):45-46.
- [4] 李玺, 杨慧娟, 雷莹, 等. 淀粉基可降解塑料研究进展[J]. 广东化工, 2020, 47(17):73-74.
Li Xi, Yang Huixian, Lei Ying, et al. Research progress of starch based degradable plastics[J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(17):73-74.
- [5] 赵彩霞, 李鑫, 范期程, 等. 聚(丁二酸丁二醇-co-二苯醚二甲酸丁二醇)酯的合成及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(12):36-43.
Zhao Caixia, Li Xin, Fan Qicheng, et al. Synthesis and properties of poly (butylene succinate co diphenyl ether dicarboxylate) ester[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2019, 35 (12):36-43.
- [6] 白桢慧, 苏婷婷, 王战勇. 聚丁二酸丁二醇酯基脂肪族聚酯生物降解研究进展[J]. 中国塑料, 2018, 32(12):10-15, 33.

- Bai Zhenhui, Su Tingting, Wang Zhanyong. Research progress on biodegradation of polybutylene succinate based aliphatic polyester [J]. China Plastics, 2018, 32(12):10–15, 33.
- [7] 苗妮娜, 张敏, 张璐, 等. 不同酶对 PBS 基共聚酯 / 淀粉复合材料降解性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2016, 44(3):84–89.
- Miao Nina, Zhang Min, Zhang Lu, et al. Effects of different enzymes on degradation of PBS-based copolymer / starch composite[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(3):84–89.
- [8] 樊云婷, 李乃祥, 潘小虎, 等. 聚丁二酸丁二醇 – 共 – 对苯二甲酸丁二醇酯的热降解动力学 [J]. 合成技术及应用, 2016, 31(4):1–6, 12.
- Fan Yunting, Li Naixiang, Pan Xiaohu, et al. Thermal degradation kinetics of poly (butylene succinate co butylene terephthalate)[J]. Synthesis Technology & Application, 2016, 31(4):1–6, 12
- [9] 刘亦武, 王倩, 谭井华, 等. 生物降解聚丁二酸丁二醇 / 1,3-丙二醇酯的合成与表征 [J]. 包装学报, 2014, 6(1):10–15.
- Liu Yiwu, Wang Qian, Tan Jinghua, et al. Synthesis and characterization of biodegradable butanediol / 1,3-propanediol ester[J]. Packaging Journal, 2014, 6(1):10–15.
- [10] 黄勇, 刘俊红, 秦金晶, 等. PBS / 增塑淀粉复合材料的制备与性能 [J]. 塑料, 2019, 48(4):35–39.
- Huang Yong, Liu Junhong, Qin Jinjing, et al. Preparation and properties of PBS / plasticized starch composites[J]. Plastics, 2019, 48(4):35–39.
- [11] 黄爱宾, 刘彩凤, 张晓惠. 聚乳酸共混的研究进展 [J]. 材料导报, 2020, 34(S2):1 586–1 589.
- Huang Aibin, Liu Caifeng, Zhang Xiaohui. Research progress of polylactic acid blending[J]. Materials Reports, 2020, 34(S2):1 586–1 589.
- [12] 孙圣麟, 刘鹏飞, 王文涛, 等. 复合增塑剂聚乙二醇 200 与甘油对淀粉 / PHA 复合膜性能的影响 [J]. 现代食品科技, 2017, 33(3):171–178.
- Sun Shenglin, Liu Pengfei, Wang Wentao, et al. Effect of composite plasticizer polyethylene glycol 200 and glycerol on properties of starch / PHA composite film[J]. Modern Food Science & Technology, 2017, 33(3):171–178.
- [13] 刘腾飞. 改性淀粉 / PBAT 复合材料相容性及性能研究 [D]. 镇江: 江苏科技大学, 2019.
- Liu Tengfei. Study on compatibility and properties of modified starch / PBAT composites[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2019.
- [14] 刘雪梅. 聚丁二酸丁二醇酯复合材料界面结构与性能的研究 [D]. 武汉: 华中师范大学, 2019.
- Liu Xuemei. Study on interface structure and properties of poly (butylene succinate) composites[D]. Wuhan: Central China Normal University, 2019.
- [15] 李壮, 李宁, 何秀芝, 等. PBS / 淀粉复合材料的研制 [J]. 塑料科技, 2015, 43(7):75–79.
- Li Zhuang, Li Ning, He Xiuzhi, et al. Development of PBS / Starch composites[J]. Plastics Science and Technology, 2015, 43(7):75–79.
- [16] Zeng Jianbing, Jiao Ling, Li Yidong, et al. Bio-based blends of starch and poly(butylene succinate) with improved miscibility, mechanical properties, and reduced water absorption[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 83(2):762–768.